

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 870 543 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.10.1998 Patentblatt 1998/42

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/10**, C01F 17/00,
B01D 53/94

(21) Anmeldenummer: 98105335.8

(22) Anmeldetag: 24.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.04.1997 DE 19714707

(71) Anmelder:

**Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder:

- **Mussmann, Lothar, Dr.
63067 Offenbach (DE)**
- **van Yperen, Renee, Dr.
3632 XC Loenen a/d Vecht (NL)**
- **Lindner, Dieter, Dr.
63457 Hanau (DE)**
- **Kreuzer, Thomas, Dr.
61184 Karben (DE)**
- **Lox, Egbert, Dr.
63457 Hanau (DE)**

(54) **Sauerstoff speicherndes Material mit hoher Temperaturstabilität auf der Basis von Ceroxid sowie Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Sauerstoff speicherndes Material mit hoher Temperaturstabilität, welches Ceroxid und mindestens einen Stabilisator aus der Gruppe Praseodymoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid und Neodymoxid enthält, wobei der oder die Stabilisatoren und gegebenenfalls Ceroxid in hochdisperser Form auf der spezifischen Oberfläche eines hochoberflächigen Trägermaterials aus der Gruppe Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid, Ceroxid und Mischoxiden davon vorliegen und das Sauerstoff speichernde Material nach Kalzinierung an Luft bei 900°C für die Dauer von 10 Stunden noch eine spezifische Oberfläche von mehr als 20, bevorzugt mehr als 30 m²/g, aufweist.

EP 0 870 543 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Sauerstoff speicherndes Material sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung für Anwendungen bei der katalytischen Umsetzung von Stoffen, insbesondere bei der Abgasreinigung von Verbrennungskraftmaschinen.

Verbrennungskraftmaschinen emittieren als wesentliche Schadstoffe mit dem Abgas Kohlenmonoxid CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x, die durch moderne Abgasreinigungskatalysatoren zu einem hohen Prozentsatz in die unschädlichen Komponenten Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt im wesentlichen bei stöchiometrischen Bedingungen, das heißt der im Abgas enthaltene Sauerstoff wird mit Hilfe einer sogenannten Lambda-Sonde so eingeregelt, daß die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen sowie die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff nahezu quantitativ erfolgen kann. Die hierfür entwickelten Katalysatoren werden als Dreiwegkatalysatoren bezeichnet. Sie enthalten als katalytisch aktive Komponenten gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente auf hochoberflächigen Trägermaterialien wie γ -Aluminiumoxid mit spezifischen Oberflächen von mehr als 100 m²/g.

Stöchiometrische Bedingungen liegen bei Luftzahlen λ von 1 vor. Bei der Luftzahl λ handelt es sich um das auf stöchiometrische Bedingungen normierte Luft/Kraftstoffverhältnis. Das Luft/Kraftstoffverhältnis gibt an, wieviel Kilogramm Luft für die vollständige Verbrennung von einem Kilogramm Treibstoff benötigt werden. Bei üblichen Ottomotor-Kraftstoffen liegt das stöchiometrische Luft/Kraftstoffverhältnis bei einem Wert von 14,6. Das Motorabgas weist je nach Last und Drehzahl mehr oder weniger starke periodische Schwankungen der Luftzahl um den Wert 1 herum auf. Zur besseren Umsetzung der oxidierbaren Schadstoffkomponenten unter diesen Bedingungen werden Sauerstoff speichernde Komponenten wie zum Beispiel Ceroxid eingesetzt, die Sauerstoff durch Änderung des Oxidationszustandes von Ce³⁺ nach Ce⁴⁺ binden, wenn er im Überschuß vorhanden ist und ihn für die oxidative Umsetzung durch Übergang von Ce⁴⁺ nach Ce³⁺ wieder abgeben, wenn der Sauerstoff im Abgas im Unterschluß vorliegt.

Autoabgaskatalysatoren werden mit Abgastemperaturen von bis zu 1100°C belastet. Diese hohen Temperaturen erfordern die Verwendung entsprechend temperaturbeständiger und langzeitstabiler Materialien für die Katalysatoren.

Die EP 0 444 470 B1 beschreibt ein hochoberflächiges Ceroxid welches aus einem innigen Gemisch von Ceroxid mit 5 bis 25 Mol.-%, bezogen auf die Mole Ceroxid, eines Ceroxid-Stabilisators besteht. Als Stabilisatoren werden Lanthan, Neodym und Yttrium genannt. Das Material wird durch Co-Präzipitation aus einer gemeinsamen Lösung eines Ceroxidvorläufers und eines Vorläufers des Ceroxidstabilisators erhalten.

Gemäß der EP 0 715 879 A1 kann die Sauerstoffspeicherfähigkeit von Ceroxid optimal genutzt werden, wenn es in Form von Partikeln mit Durchmessern von 5 bis 100 nm auf einem porösen Trägermaterial wie zum Beispiel Aluminiumoxid abgeschieden wird. Hierzu wird eine Dispersion des pulverförmigen Trägermaterials und eines Ceroxidsols, welches Teilchengrößen in dem angegebenen Bereich aufweist, angefertigt. Mit dieser Dispersion wird ein Wabenkörper beschichtet und anschließend getrocknet und für die Dauer von einer Stunde bei 650°C kalzinert. Ebenso kann ein Ceroxidsol gemeinsam mit einem Zirkonoxidsol verwendet werden. Infolge der Kalzinierung vergrößern sich die Partikelgrößen des Ceroxids auf dem Trägermaterial auf mehr als 35 nm. Werden Ceroxidsol und Zirkonoxidsol gemeinsam verwendet, so bildet sich durch die Kalzinierung der Beschichtung (750°C, 1 h) eine feste Lösung von Ceroxid und Zirkonoxid mit Partikelgrößen von etwa 60 nm.

Die EP 0 337 809 B1 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung, die unter anderem mit Ceroxid stabilisierte Zirkonoxidpartikel enthält. Die Zirkonoxidpartikel werden mit Ceroxid stabilisiert, indem Zirkonoxid mit einer Cersalzlösung getränkt wird. Die daraus erhaltenen, getränkten Teilchen werden getrocknet und kalzinert bis die graphische Darstellung des Röntgenbeugungsspektrums keinen Peak der kristallinen Form des Ceroxids mehr zeigt. Das Ceroxid liegt in der Ceroxid/Zirkonoxid-Mischung in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Zirkonoxid vor. Zusätzlich zum Cersalz kann auch ein Yttrium- und/oder Kalziumsalz eingesetzt werden. Das Material zeigt nach einer 10-stündigen Kalzinierung in Luft bei einer Temperatur von 900°C im Röntgenbeugungsspektrum nur einen Peak des tetragonalen Zirkonoxids und keinen Peak des Ceroxids. Ceroxid liegt also bei diesem Material im wesentlichen in Form einer festen Lösung mit dem Zirkonoxid vor.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung eines Sauerstoff speichernden Materials verwenden also Co-Präzipitationsverfahren und Imprägnierverfahren, um Ceroxid durch Zusatz von anderen Komponenten zu stabilisieren oder um Ceroxid auf Trägermaterialien abzuscheiden. Alternativ wird Ceroxid unter Verwendung eines Ceroxidsols direkt in Teilchenform auf den Trägermaterialien abgeschieden.

Nachteilig bei dem Co-Präzipitationsverfahren ist die Tatsache, daß das erhaltene Material zu einem hohen Prozentsatz aus Ceroxid besteht, welches nicht voll für die Aufgabe der Sauerstoffspeicherung genutzt werden kann, da die Sauerstoffspeicherung im wesentlichen an der Oberfläche stattfindet und somit die tieferliegenden Bereiche des Materials nicht für die Speicherung zur Verfügung stehen.

Bei den bekannten Imprägnierverfahren, bzw. bei der Abscheidung von Solen, kommt es beim Entwässern des behandelten Materials zu chromatografischen Effekten, die zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Ceroxids auf dem Trägermaterial führen. Wie sich gezeigt hat, führt auch die Porenvolumenimprägnierung, die chromatografische Effekte

dadurch verhindert, daß nur ein Lösungsmittelvolumen entsprechend der Wasseraufnahmekapazität des Trägermaterials verwendet wird, nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Zudem ist bei diesem Verfahren das Lösungsmittelvolumen durch die Wasseraufnahmekapazität begrenzt, so daß darin nicht beliebige Mengen von Cersalzen gelöst werden können.

5 Van Dillen et al. (Proc. 6th Int. Conf. on Cat., London, ed. G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tomkins, 2667 (1976)) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Kupfer- und Nickelkatalysatoren auf hochoberflächigen Trägermaterialien. Bei diesem Verfahren wird das Trägermaterial zusammen mit einem Vorläufer der aktiven Komponente in Wasser dispergiert. Durch Injektion einer basischen oder sauren Lösung in die Dispersion mit Hilfe einer Kapillare (Kapillarinjektion) wird die aktive Komponente auf die Oberfläche des Trägermaterials ausgefällt. Um ein schnelles
10 Ausfällen der aktiven Komponenten in der Lösung selbst zu vermeiden, muß das Ausfällen bei nur geringen Übersättigungen der gesamten Dispersion vorgenommen werden. Um ein homogenes Ausfällen in der ganzen Lösung gleichzeitig zu gewährleisten, muß die basische oder saure Lösung in geringen Mengen pro Zeiteinheit zugeführt und durch Rühren der Dispersion gleichmäßig in dieser verteilt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Sauerstoff speicherndes Material anzugeben, welches sich durch
15 eine hohe Temperatur- und Langzeitstabilität auszeichnet und auf einfache Weise herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Sauerstoff speicherndes Material mit hoher Temperaturstabilität gelöst, welches Cer-oxid und mindestens einen Stabilisator aus der Gruppe Praseodymoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid und Neodymoxid enthält, wobei der oder die Stabilisatoren in hochdisperser Form auf der Oberfläche eines hochoberflächigen Trägermaterials vorliegen und das Sauerstoff speichernde Material nach Kalzinierung an Luft bei 900°C für die Dauer von 10
20 Stunden noch eine spezifische Oberfläche von mehr als 20, bevorzugt mehr als 30 m²/g, aufweist.

Mit der Bezeichnung „Sauerstoff speicherndes Material“ wird im Rahmen dieser Erfindung die Kombination des Trägermaterials mit den Stabilisatoren bezeichnet. Im erfindungsgemäßen Material weist im wesentlichen Ceroxid eine Sauerstoff speichernde Funktion auf. Aber auch Praseodymoxid kann Sauerstoff speichern. Seine Speicherkapazität ist jedoch geringer als die von Ceroxid. Ceroxid wird daher im Rahmen dieser Erfindung als „Sauerstoff speichernde
25 Verbindung“ bezeichnet, während Praseodymoxid trotz seiner Sauerstoff speichernden Fähigkeit zu den Stabilisatoren gezählt wird.

Die Sauerstoff speichernde Verbindung des erfindungsgemäßen Materials kann vollständig im Trägermaterial enthalten sein. Das Trägermaterial ist dann ein Mischoxid, wobei eine Komponente des Mischoxids durch Ceroxid gebildet wird. Ist die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Trägermaterials für die geplante Anwendung schon ausreichend, kann auf
30 eine zusätzliche Beschichtung des Trägermaterials mit Ceroxid verzichtet werden. Bei Trägermaterialien, die kein Ceroxid enthalten, muß die notwendige Sauerstoffspeicherfähigkeit durch Beschichtung mit Ceroxid zur Verfügung gestellt werden, wobei das Ceroxid dann auf diesen Materialien gemeinsam mit den Stabilisatoren in hochdisperser Form vorliegt. Geeignete Trägermaterialien, die kein Ceroxid enthalten, sind Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid oder Mischoxide davon.

35 Als hochoberflächlich gelten im Rahmen dieser Erfindung Materialien, deren spezifische Oberfläche, auch BET-Oberfläche (gemessen nach DIN 66132), wenigstens 10 m²/g beträgt. Sogenannte aktive Aluminiumoxide erfüllen diese Bedingung. Es handelt sich dabei um feinteilige Aluminiumoxide, welche die Kristallstrukturen der sogenannten Übergangsphasen des Aluminiumoxids aufweisen. Hierzu gehören chi-, delta-, gamma-, kappa-, theta- und eta-Aluminiumoxid. Solche Materialien besitzen spezifische Oberflächen zwischen etwa 50 und 400 m²/g. Ebenso sind Zirkon-oxid und Cer/Zirkon-Mischoxide mit ähnlich hohen Oberflächen erhältlich. Für die Zwecke dieser Erfindung geeignete Cer/Zirkon-Mischoxide können gemäß EP 0605274 A1 durch Co-Präzipitation gewonnen werden. Sie weisen einen
40 Gehalt an Ceroxid von 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxids, auf. Alternativ hierzu können auch zirkonreiche Cer/Zirkon-Mischoxide mit nur einem Gehalt an Ceroxid von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxids eingesetzt werden.

45 Auf diesen Trägermaterialien werden der oder die Stabilisatoren und gegebenenfalls Ceroxid in hochdisperser Form durch geeignete Techniken aufgebracht.

Es hat sich gezeigt, daß die genannten Trägermaterialien, wenn sie wenigstens einen Stabilisator in hochdisperser Form auf ihrer spezifischen Oberfläche vorliegen haben, eine außergewöhnliche Temperatur- und Langzeitstabilität aufweisen. Als temperatur- und langzeitstabil werden im Rahmen dieser Erfindung Materialien bezeichnet, die nach
50 Kalzinierung an Luft bei einer Temperatur von 900°C für die Dauer von 10 Stunden noch eine spezifische Oberfläche von mindestens 20, bevorzugt mindestens 30 m²/g, besitzen. Für diese Stabilisierung ist es ausreichend, 0,1 bis 10 Gew.-% Stabilisatoren, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sauerstoff speichernden Materials, aufzubringen. Unter einem Gehalt von 0,1 Gew.-% ist die Stabilisierung nicht mehr ausreichend. Oberhalb von 10 Gew.-% wird keine wesentliche Steigerung der Temperaturstabilität mehr beobachtet.

55 Das Sauerstoff speichernde Material weist eine besonders hohe Temperaturstabilität auf, wenn die Stabilisatoren auf dem Trägermaterial mit Kristallitgrößen von weniger als 7 nm vorliegen. In diesem Fall werden die Stabilisatoren auch als röntgenamorph bezeichnet, da Stoffe mit solch geringen Kristallitgrößen kein diskretes Röntgenbeugungs-spektrum mehr aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird ein Cer/Zirkon-Mischoxid als hochoberflächiges Trägermaterial mit einem Gehalt von 60 bis 90 Gew.-% Ceroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxids, verwendet. Zur Stabilisierung dieses Materials ist es ausreichend, nur den oder die Stabilisatoren auf der Oberfläche in hochdisperser Form aufzubringen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung dienen Zirkonoxid oder Aluminiumoxid als hochoberflächige Trägermaterialien. Um dem Trägermaterial eine ausreichende Sauerstoffspeicherefähigkeit bei gleichzeitig hervorragender Temperatur- und Langzeitstabilität zu verleihen, werden Ceroxid und ein oder mehrere Stabilisatoren in hochdisperser Form auf dem Zirkonoxid oder Aluminiumoxid aufgebracht, wobei der Gehalt des fertigen Materials an Ceroxid 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sauerstoff speichernden Materials, beträgt.

Bevorzugt wird zur Stabilisierung des Sauerstoff speichernden Materials Praseodymoxid verwendet.

Stabilisatoren und gegebenenfalls Ceroxid können auf verschiedenartige Weise auf dem gewählten Trägermaterial abgeschieden werden. Wichtig ist, daß das Abscheideverfahren die Abscheidung der Stabilisatoren und des Cers in hochdisperser Form gewährleistet. Als besonders geeignet hat sich das homogene Ausfällungsverfahren erwiesen. Bei diesem Verfahren werden die Stabilisatoren und gegebenenfalls Cer in Form löslicher Vorläuferverbindungen verwendet. Geeignet sind zum Beispiel Nitrate, Acetate, Chloride und andere lösliche Verbindungen.

Bei der im Stand der Technik häufig verwendeten Porenvolumenimprägnierung werden die Vorläuferverbindungen in einer Menge Wasser gelöst, die 70 bis 100, bevorzugt 80 bis 90 % der zuvor bestimmten Wasseraufnahmekapazität des vorgelegten Trägermaterials entspricht. Diese Lösung wird zum Beispiel mittels Sprühdüsen gleichmäßig über das in einer Trommel umgewälzte Trägermaterial vollständig verteilt. Das sich ergebende Pulver ist trotz des Wassergehaltes noch rieselfähig. Es wird zur Fixierung der Stabilisatoren beziehungsweise des Cers auf der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials abschließend an Luft oder unter einer inerten Atmosphäre kalziniert. Hierbei wird eine Kalzinierungstemperatur zwischen 300 und 800, bevorzugt 500 bis 700°C für die Dauer von 0,5 bis 3 Stunden angewendet.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist unter anderem die Tatsache, daß nur ein begrenztes Lösungsmittelvolumen für die Vorläuferverbindungen zur Verfügung steht. Abhängig von der Löslichkeit dieser Verbindungen können also mit diesem Verfahren nur begrenzte Mengen auf dem Trägermaterial abgeschieden werden. Sind größere Beladungsmengen erforderlich, so muß die Porenvolumenimprägnierung gegebenenfalls mehrfach wiederholt werden, wobei vor jeder neuen Imprägnierung eine thermische Zersetzung der Vorläuferverbindungen der Stabilisatoren beziehungsweise des Cers stattfinden muß. Dabei besteht jedoch die Gefahr eines unerwünschten Kristallitwachstums, so daß nach Abschluß der Mehrfachimprägnierungen die Stabilisatoren und gegebenenfalls das Cer unter Umständen nicht mehr in der bevorzugten röntgenamorphen Form vorliegen.

Diese Mengenbeschränkung besitzt das von Dillen et al. für die Abscheidung von Nickel und Kupfer beschriebene homogene Ausfällungsverfahren nicht. Zur Durchführung dieses Verfahrens kann das feinteilige Trägermaterial zusammen mit den Vorläuferverbindungen von Cer und den Stabilisatoren in Wasser dispergiert bzw. gelöst werden. Bevorzugt wird jedoch eine separate Lösung der Vorläuferverbindungen zubereitet, die langsam in die Dispersion des Trägermaterials eingerührt wird. Hierfür kann zum Beispiel die sogenannte Kapillarinjektion eingesetzt werden. Die Lösung der Vorläuferverbindungen wird dabei mit Hilfe einer oder mehrerer Kapillaren unter der Oberfläche der wäßrigen Trägerdispersion in die Dispersion injiziert und mit Hilfe eines Rührers schnell über das gesamte Dispersionsvolumen verteilt.

Bei der Zubereitung der Mischung aus Dispersion und Lösung der Vorläuferverbindungen kann es schon zu einer gewissen Adsorption der Vorläuferverbindungen auf der Oberfläche des Trägermaterials und damit zur Bildung von Kristallisationskeimen kommen. Das Ausmaß dieser Adsorption hängt von der Materialkombination Trägermaterial/Stabilisatoren ab. Die eigentliche Abscheidung der Stabilisatoren und gegebenenfalls des Cers wird jedoch durch chemische Ausfällung vorgenommen. Hierzu wird eine verdünnte, wäßrige Base, bevorzugt eine verdünnte Ammoniaklösung (1 bis 5 Gew.-% NH_3 in Wasser), ebenfalls durch Kapillarinjektion der Dispersion zugeführt. Die Injektionsrate wird so gewählt, daß eine möglichst schnelle und homogene Verteilung der Ammoniaklösung über das Volumen der Dispersion gewährleistet ist. Bewährt haben sich Injektionsraten R von 1 bis $4 \cdot 10^{-5}$ ml Ammoniaklösung pro Minute und ml Wasser sowie g Trägermaterial:

$$R = 1 \dots 4 \times 10^{-5} \frac{[\text{ml NH}_3 \text{ Lösung}]}{[\text{min} \times \text{ml H}_2\text{O} \times \text{g Trägermaterial}]}$$

Die obige Formel gibt einen Richtwert für die geeignete Injektionsrate. Wichtig bei der Festlegung der Injektionsrate ist, daß die Ausfällung der Stabilisatoren nicht in der wäßrigen Phase der Dispersion erfolgt, sondern an den auf der Trägeroberfläche gebildeten Kondensationskeimen. Durch entsprechende Versuche kann die geeignete Injektionsrate leicht bestimmt werden.

Durch die Injektion der Base bzw. Ammoniaklösung wird der zunächst im sauren Bereich liegende pH-Wert der Mischung aus Dispersion und gelösten Vorläuferverbindungen (pH-Wert zwischen 1 bis 7, abhängig von der Azidität

des Trägermaterials) langsam auf einen Wert von 8 bis 10 angehoben. Dabei werden die Vorläuferverbindungen in Form ihrer Hydroxide ausgefällt und auf der Oberfläche des Trägermaterials abgeschieden.

Das homogene Ausfällungsverfahren liefert eine chemische Fixierung der Vorläuferverbindungen auf dem Trägermaterial. Eine nachgeschaltete thermische Fixierung durch Kalzination wie im Falle der Porenvolumenimprägnierung ist nicht notwendig. Zur Zubereitung einer Beschichtungsdispersion für die inerten Katalysatorträgkörper kann die Dispersion nach Beendigung der Ausfällung entwässert, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert werden, bevor das so gewonnene Sauerstoff speichernde Material mit anderen Beschichtungskomponenten zusammen erneut dispergiert und zum Beispiel durch Tauchen auf die Träggkörper aufgezogen wird. Wegen der chemischen Fixierung der Vorläuferverbindungen auf dem Trägermaterial besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Dispersion nach Beendigung der chemischen Ausfällung direkt zu einer Beschichtungsdispersion durch Zugabe weiterer Beschichtungskomponenten weiterzuverarbeiten.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand einiger Beispiele näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: Skizze der Apparatur zur Durchführung der homogenen Ausfällung

Figur 2: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver H und I im Frischzustand nach Kalzination bei 600°C für die Dauer von 2 Stunden.

Figur 3: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver H und I nach Alterung (Kalzination bei 900°C für die Dauer von 10 Stunden).

Figur 4: Zeitliche Abhängigkeit der Umsatzraten für Kohlenmonoxid und der Stickoxide bei Variation der Luftzahl λ zur Bestimmung des Crossover-Punktes

Figur 1 zeigt die Ausführung einer Apparatur zur Durchführung des bevorzugten homogenen Ausfällungsverfahrens. Im Gefäß 1 mit einem Volumen von 2 l wird eine wäßrige Dispersion 2 des Trägermaterials angesetzt. Aus dem Vorlagegefäß 4 wird eine vorbereitete gemeinsame Lösung der Vorläuferverbindungen 5 der Stabilisatoren und gegebenenfalls des Cers mit einem oder mehreren Kapillarschläuchen 6 (Innendurchmesser etwa 1 mm) unter der Oberfläche in die Dispersion 2 injiziert. Die Dispersion wird dabei mit Hilfe des Rührers 3 (1200 Umdrehungen pro Minute) ständig gut gerührt. Strömungsbrecher 8 intensivieren die Durchmischung der Dispersion. 7 bezeichnet eine Schlauchpumpe. Nach Injektion der Lösung wird aus einem weiteren, hier nicht gezeigten Vorlagegefäß, eine verdünnte Ammoniaklösung in ganz analoger Weise in die nun vorliegende Mischung aus Dispersion und Lösung der Vorläuferverbindungen injiziert und die Vorläuferverbindungen durch Anheben des pH-Wertes der Mischung auf Werte oberhalb von 8 bis 10 auf das Trägermaterial ausgefällt.

Die hier gezeigte Apparatur eignet sich für kleine Materialansätze und wurde in dieser Form auch für die folgenden Beispiele benutzt. Das homogene Ausfällungsverfahren kann jedoch auch kontinuierlich durchgeführt werden, indem die Dispersion des Trägermaterials in einem kontinuierlichen Strom durch ein Rühr- oder Mahlaggregat geführt wird. Zur homogenen Einmischung der Vorläuferverbindungen und der Ammoniaklösung können zwei solcher Aggregate hintereinander geschaltet werden. Die Lösung der Vorläuferverbindungen und die Ammoniaklösung werden zweckmäßigerweise direkt in die Rühr- beziehungsweise Mahlaggregate eingebracht.

Für die folgenden Beispiele wurden ein Cer/Zirkon-Mischoxid sowie ein reines Zirkonoxid als Trägermaterialien für Praseodymoxid und Ceroxid verwendet. Die Eigenschaften dieser Trägermaterialien sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Mit den in den Beispielen hergestellten pulverförmigen, Sauerstoff speichernden Materialien wurden unter Zugabe von Aluminiumoxid und Aktivierung mit Palladium Modellkatalysatoren hergestellt, die bezüglich ihres Ansprungsverhaltens und ihrer prozentualen Konvertierungsrate am Schnittpunkt der CO- und NO_x-Umsatzkurve (Crossover-Punkt) untersucht wurden. Neben den mit Praseodymoxid beziehungsweise Ceroxid modifizierten Pulvern wurden auch die reinen Pulver selbst zur Herstellung von Katalysatoren verwendet. In den folgenden Beispielen wurden die verschiedenen Pulver mit durchlaufenden Buchstaben von A bis I gekennzeichnet. A bezeichnet das reine Cer/Zirkon-Mischoxid und E das reine Zirkonoxid.

Tabelle 1

Pulverbezeichnung	Zusammensetzung	BET-Oberfläche [m ² /g]	Korngröße d ₅₀ [µm]
A	CeO ₂ /ZrO ₂ 70/30	60	30

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Pulverbezeichnung	Zusammensetzung	BET-Oberfläche [m ² /g]	Korngröße d ₅₀ [µm]
E	ZrO ₂	100	10

d₅₀: Korndurchmesser, welcher größer oder gleich dem Durchmesser von 50 Gew.-% des Materials ist.

Beispiel 1:

Pulver A wurde durch Porenvolumenimprägnierung mit einer wäßrigen Lösung von Praseodymnitrat ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) imprägniert. Bei der Porenvolumenimprägnierung wird die zu imprägnierende Komponente in einem Volumen des Lösungsmittels gelöst, welches 80 bis 100% der Aufnahmekapazität des Pulvers für das betreffende Lösungsmittel entspricht.

Nach Trocknen des imprägnierten Pulvers bei 120°C wurde es zur Überführung des Praseodymnitrats in das entsprechende Oxid 2 Stunden bei 600°C an Luft kalziniert. Um eine gleichmäßige Durchwärmung des vorgelegten Pulvers zu gewährleisten, wurde die Temperatur innerhalb von 4 Stunden auf die gewünschten 600°C erwärmt. Das fertige Pulver enthält 5 Gew.-% Praseodymoxid (Pr_6O_{11}), bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers. Dieses Material wird im folgenden als Pulver B bezeichnet.

Beispiel 2:

Zum Vergleich von Pulver B mit einem Material gleicher Zusammensetzung, welches durch Co-Präzipitation hergestellt wurde, wurde eine wäßrige Lösung von Cernitrat, Zirkonylnitrat und Praseodymnitrat angefertigt. Die Lösung besaß einen pH-Wert von 2. Durch langsame Zugabe einer verdünnten Ammoniaklösung wurden Cer, Zirkon und Praseodym gleichzeitig in Form ihrer Hydroxide ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, bei 120°C getrocknet und anschließend zur Überführung der Hydroxide in die entsprechenden Oxide für die Dauer von 2 Stunden bei 600°C an Luft kalziniert. Die Aufheizrate auf die Endtemperatur von 600°C wurde wie in Beispiel 1 gewählt. Das fertige Material (Pulver C) enthielt wie Pulver B 66,5 Gew.-% Ceroxid, 28,5 Gew.-% Zirkonoxid und 5 Gew.-% Praseodymoxid.

Beispiel 3:

Pulver A wurde in Wasser dispergiert und durch das homogene Ausfällungsverfahren mit Praseodym unter Verwendung von Praseodymacetat und 5 Gew.-% iger Ammoniaklösung belegt. Wie in den vorhergehenden Beispielen wurde das belegte Pulver abfiltriert, bei 120°C getrocknet und anschließend bei 600°C für die Dauer von 2 Stunden an Luft kalziniert. Dieses Pulver wird im folgenden als Pulver D bezeichnet. Es hatte dieselbe Zusammensetzung wie die Pulver B und C.

Beispiel 4:

Pulver E wurde mittels der Porenvolumenimprägnierung unter Verwendung von Cernitrat mit insgesamt 20 Gew.-% Ceroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Materials, belegt. Trocknung und Kalzination wurden wie in den vorhergehenden Beispielen vorgenommen. Das so gewonnene Material wird im folgenden als Pulver F bezeichnet.

Beispiel 5:

Pulver E wurde mittels der homogenen Ausfällung unter Verwendung von Cernitrat mit insgesamt 20 Gew.-% Ceroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Materials, belegt. Trocknung und Kalzination wurden wie in den vorhergehenden Beispielen vorgenommen. Das so gewonnene Material wird im folgenden als Pulver G bezeichnet.

Beispiel 6:

Pulver E wurde unter Verwendung von Praseodymnitrat und Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im Molverhältnis Ce/Pr = 10/1 mittels der Porenvolumenimprägnierung belegt. Das Material wurde wie in den vorangehenden Beispielen getrocknet und kalziniert. Das fertige Pulver enthielt 79 Gew.-% Zirkonoxid, 19 Gew.-% Ceroxid und 2 Gew.-% Praseodymoxid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Pulvers, welches im folgenden als Pulver H bezeichnet wird.

Beispiel 7:

Analog zu Beispiel 6 wurde Pulver E mit denselben Mengen Ceroxid und Praseodymoxid belegt. Im Unterschied zu Beispiel 6 wurde die Belegung mittels des homogenen Ausfällungsverfahrens vorgenommen. Das Pulver wird im folgenden als Pulver I bezeichnet.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die für die folgenden Untersuchungen verwendeten Pulver:

Tabelle 2

Pulvermaterialien		
Pulver	Zusammensetzung	Herstellverfahren
A	CeO ₂ /ZrO ₂ 70/30	Trägermaterial, reines Mischoxid
B	CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 66,5/28,5/5	Pulver A + Porenvolumenimprägnierung mit Praseodymnitrat
C	CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 66,5/28,5/5	Co-Präzipitation von Cernitrat, Zirkonnitrat und Praseodymnitrat
D	CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 66,5/28,5/5	Pulver A + homogene Ausfällung von Praseodymacetat
E	ZrO ₂	Trägermaterial, reines Zirkonoxid
F	ZrO ₂ /CeO ₂	Pulver E + Porenvolumenimprägnierung mit Cernitrat
G	ZrO ₂ /CeO ₂	Pulver E + homogene Ausfällung von Cernitrat
H	ZrO ₂ /CeO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 79/19/2	Pulver E + Porenvolumenimprägnierung mit Cernitrat und Praseodymnitrat
I	ZrO ₂ /CeO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 79/19/2	Pulver E + homogene Ausfällung von Cernitrat und Praseodymnitrat

Beispiel 8:

Die Pulvermaterialien der Tabelle 2 wurden zur Alterung einer Kalzination an Luft bei 900°C für die Dauer von 10 Stunden unterworfen. Die Aufheizrate auf die Endtemperatur von 900°C betrug 225°C/h.

Anschließend wurden von allen Materialien die spezifischen Oberflächen nach DIN 66132 ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Pulver	BET-Oberfläche [m ² /g]	Verfahren
A	34	reines Mischoxid
B	42	Porenvolumenimprägnierung
C	21	Co-Präzipitation
D	46	homogene Ausfällung
E	14	reines Zirkonoxid
F	29	Porenvolumenimprägnierung
G	34	homogene Ausfällung
H	39	Porenvolumenimprägnierung
I	47	homogene Ausfällung

Von den Pulvermaterialien F bis I wurden die röntgenografischen Kristallitgrößen von Zirkonoxid in den Pulverkörnern im frischen Zustand, das heißt nach der ersten Kalzination bei 600°C, und nach Alterung, das heißt nach zehnstündiger Kalzination bei 900°C, bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben:

Tabelle 4

Pulver	ZrO ₂ -Kristallitgrößen im Frischzustand [nm]	ZrO ₂ -Kristallitgrößen nach Alterung [nm]
F	35,1	40,2
G	19,4	40,8
H	23,8	29,3
I	23,1	25,1

Figur 2 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver H (Kurve a)) und I (Kurve b)) im Frischzustand nach der abschließenden Kalzination bei 600°C für die Dauer von 2 Stunden. Beide Pulver enthalten gleiche Mengen Ceroxid und Praseodymoxid auf dem Träger Zirkonoxid.

Beide Beugungsdiagramme zeigen deutlich die Struktur des Trägers. Es handelt sich um eine Mischung aus monoklinen und tetragonalen Phasen des Zirkonoxids, erkennbar an den 3 Beugungsreflexen bei einem Beugungswinkel $2\theta = 30^\circ$.

Der Kurve a) sind zusätzliche Beugungsreflexe überlagert, die sich eindeutig dem Ceroxid zuordnen lassen. Die senkrechten Linien in Figur 2 geben die Lage der Beugungsreflexe von reinem Ceroxid wieder. Das Beugungsdiagramm von Pulver I (Kurve b)) zeigt dagegen nicht die überlagerten Reflexe des Ceroxids trotz gleichem Gehalt an Ceroxid.

Aus diesen Tatsachen läßt sich schließen, daß das Ceroxid im Pulver H, welches durch Porenvolumenimprägnierung hergestellt wurde, in Form relativ großer Kristallite auf dem Zirkonoxidträger vorliegt. Dagegen erfolgte die Abscheidung des Ceroxids auf dem Zirkonoxid durch homogene Ausfällung in röntgenamorpher Form. Eine Mischoxidbildung zwischen Ceroxid und Zirkonoxid kann bei der gewählten Temperatur für die Kalzination von 600°C ausgeschlossen werden. Eine Mischoxidbildung müßte sich außerdem durch eine Verschiebung der Beugungsreflexe des Zirkonoxids bemerkbar machen. Das ist jedoch nicht der Fall.

Figur 3 zeigt die Beugungsdiagramme der Pulver H und I nach Alterung bei einer Temperatur von 900°C für die Dauer von 10 Stunden. Kurve a) von Pulver H zeigt weiterhin die zusätzlichen Beugungsreflexe von Ceroxid. Die Breite dieser Beugungsreflexe hat sich durch die Alterung verringert, was auf ein Wachstum der Ceroxid-Kristallite schließen läßt.

Kurve b) von Pulver I zeigt aber weiterhin nur die Beugungsreflexe von Zirkonoxid, das heißt der Ceroxidgehalt dieses Pulvers liegt weiterhin in röntgenamorpher Form auf dem Zirkonoxid vor. Weder hat ein Partikelwachstum stattgefunden noch läßt sich eine Mischoxidbildung beobachten.

Das homogene Ausfällungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung führt also zur Abscheidung des Ceroxids und der Stabilisatoren auf dem jeweiligen Trägermaterial in hochdispenser, röntgenamorpher Form. Die Dispersion der abgeschiedenen Stoffe ist bis zu Temperaturen von 900°C stabil. Diese positiven Eigenschaften der erfindungsgemäßen Sauerstoff speichernden Materialien machen sich auch bei der Stabilität der spezifischen Oberfläche (siehe Tabelle 3) und auch bei Anwendung in Abgasreinigungskatalysatoren bemerkbar.

Anwendungsbeispiel:

Unter Verwendung der Pulver A bis D wurden Katalysatoren angefertigt und deren Anspringtemperaturen T_{50} für die Umsetzung der Schadstoffe Kohlenmonoxid CO, Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x ermittelt. Unter der Anspringtemperatur wird diejenige Abgastemperatur verstanden, bei der der jeweils betrachtete Schadstoff vom Katalysator zu 50% umgesetzt wird.

Zur Anfertigung der Katalysatoren wurden die genannten Pulvermaterialien jeweils zusammen mit einem hochoberflächigen, aktiven Aluminiumoxid (spezifische Oberfläche 140 m²/g) im Gewichtsverhältnis 1:5 in Wasser dispergiert. Mit dieser Beschichtungsdispersion wurden Wabenkörper aus Cordierit mit einer Zelldichte (Anzahl der Strömungskanäle pro Quadratzentimeter Querschnittsfläche) von 62 cm⁻² und Wandstärken der Strömungskanäle von 0,2 mm durch Tauchen beschichtet. Die Beschichtung wurde anschließend getrocknet und bei 500°C für die Dauer von 3 Stunden kalziniert. Danach wurde die Beschichtung durch Tauchen der Wabenkörper in eine Lösung von Palladiumnitrat imprägniert, erneut bei 300°C getrocknet und kalziniert. Die fertigen Katalysatoren enthielten 100 g Aluminiumoxid, 20 g des jeweiligen Pulvermaterials sowie 2,1 g Palladium, jeweils bezogen auf ein Liter des Wabenkörpervolumens.

Die hergestellten Katalysatoren werden mit den Buchstaben A bis D entsprechend dem für ihre Herstellung ver-

wendeten Sauerstoff speichernden Materials bezeichnet. Vor der Messung der Anspringtemperaturen für die drei Schadstoffe CO, HC und NO_x und des sogenannten Crossover-Punktes CO/NO_x wurden die Katalysatoren einer hydrothermalen Alterung für die Dauer von 16 Stunden bei einer Temperatur von 960°C unterworfen. Zur hydrothermalen Alterung wurden die Katalysatoren in einem Gasstrom aus 10 Vol-% Wasserdampf, Rest Stickstoff, bei der genannten Temperatur gelagert.

Tabelle 5 zeigt die an den gealterten Katalysatoren gemessenen Anspringtemperaturen für die drei verschiedenen Schadstoffe sowie die Crossover-Punkte CO/NO_x für die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Stickoxiden im dynamischen Betrieb.

Tabelle 5

Katalysator	CO T ₅₀ [°C]	HC T ₅₀ [°C]	NO _x T ₅₀ [°C]	CO/NO _x [%]
A	336	336	317	51,7
B	310	310	287	58,8
C	317	317	325	65,4
D	288	284	293	79,1

Vorteilhaft für Anwendung des Sauerstoff speichernden Materials in Katalysatoren für die Abgasreinigung von Verbrennungskraftmaschinen sind möglichst niedrige Anspringtemperaturen der damit hergestellten Katalysatoren und möglichst hohe Crossover-Punkte. Insgesamt liefert der Katalysator D eine günstigere Eigenschaftskombination als die Vergleichskatalysatoren A, B und C.

Zur Bestimmung der Crossover-Punkte von Tabelle 5 wurden die Katalysatoren in einer Synthesegasanlage mit einem synthetischen Abgas der in Tabelle 6 angegebenen Zusammensetzung bei einer Temperatur von 400°C und einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h⁻¹ überprüft.

Tabelle 6

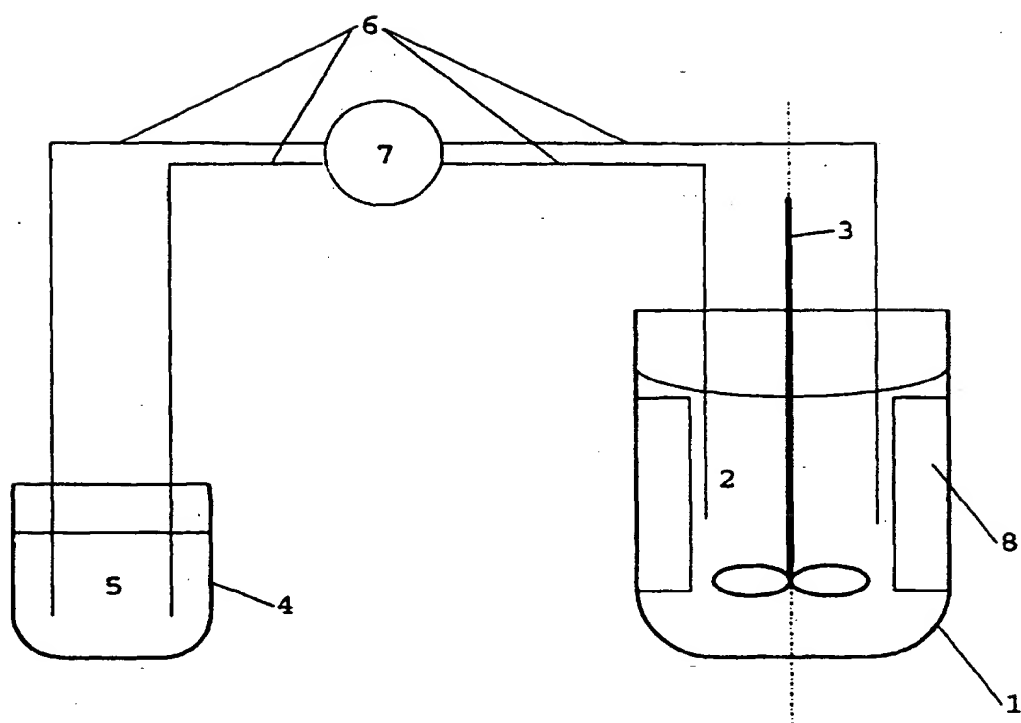
Zusammensetzung des Abgases	
Abgaskomponente	Konzentration [Vol.-%]
CO ₂	14,00
CO	0,0975
H ₂	0,0325
NO	0,100
Propen	0,033
Propan	0,016
H ₂ O	10,0
O ₂	—
SO ₂	0,001
N ₂	Rest

Für die Bestimmung der Crossover-Punkte wurde die Luftzahl λ des Abgases durch Zudosieren von Sauerstoff innerhalb von 10 Minuten linear von einer Luftzahl 0,99 auf eine Luftzahl von 1,03 erhöht und danach mit gleicher Rate wieder abgesenkt. Dieser langsamen Änderung der Luftzahl wurde eine periodische Änderung der Luftzahl mit einer Frequenz von 0,5 Hz und einer Amplitude von $\Delta\lambda = \pm 0,059$ aufmoduliert (dynamischer Betrieb).

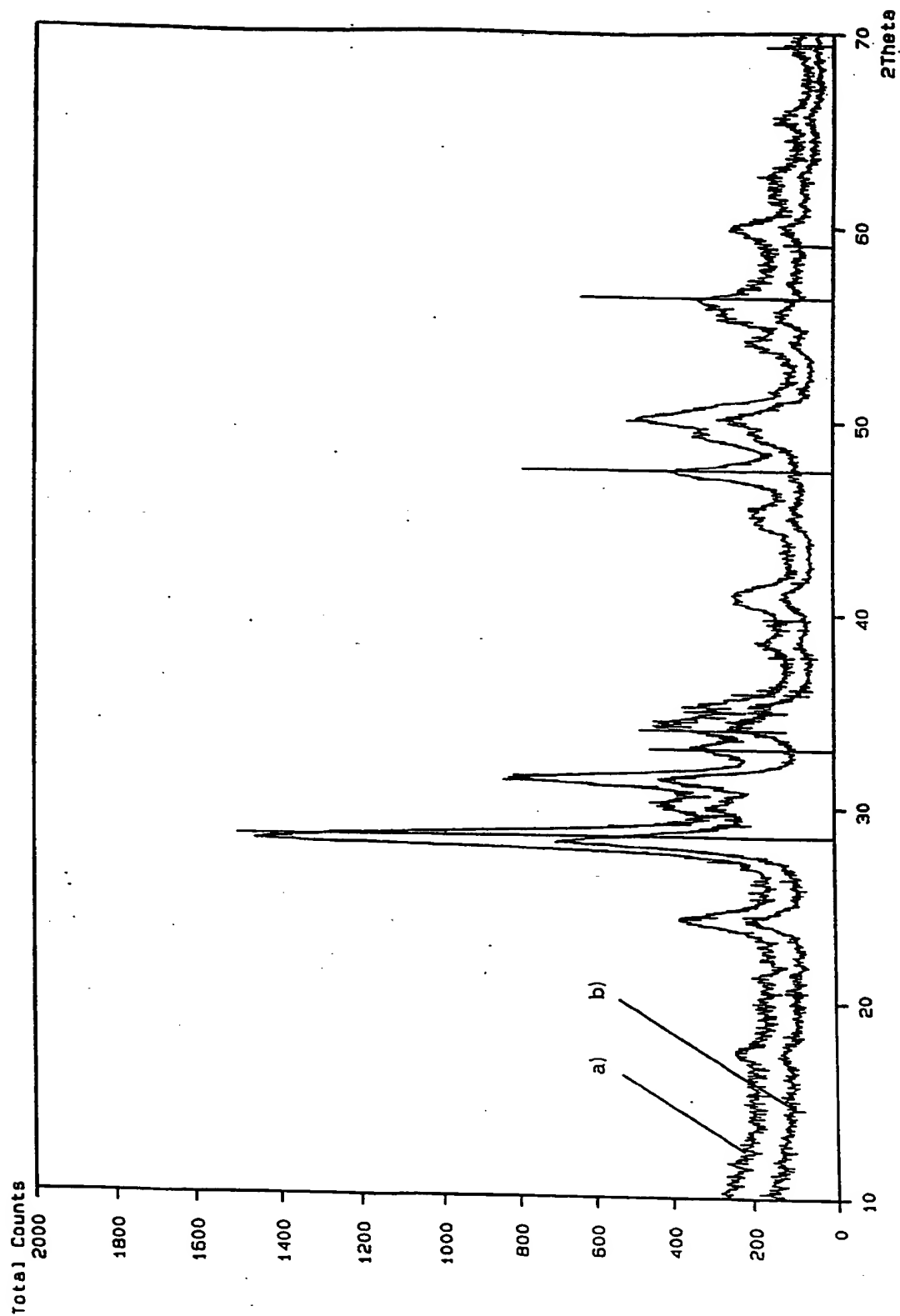
Während dieser Beanspruchung der Katalysatoren wurden ihre Umsatzraten für Kohlenmonoxid CO und Stickoxide NO_x gemessen und in einem Diagramm nach Figur 4 über der Zeit aufgetragen. Das Diagramm in Figur 4 gibt die Meßkurven für den Katalysator D wieder. Aus diesem Diagramm kann der Wert des prozentualen Umsatz bei Gleichheit der Umsätze für Kohlenmonoxid und Stickoxide abgelesen werden (Crossover-Punkt).

Patentansprüche

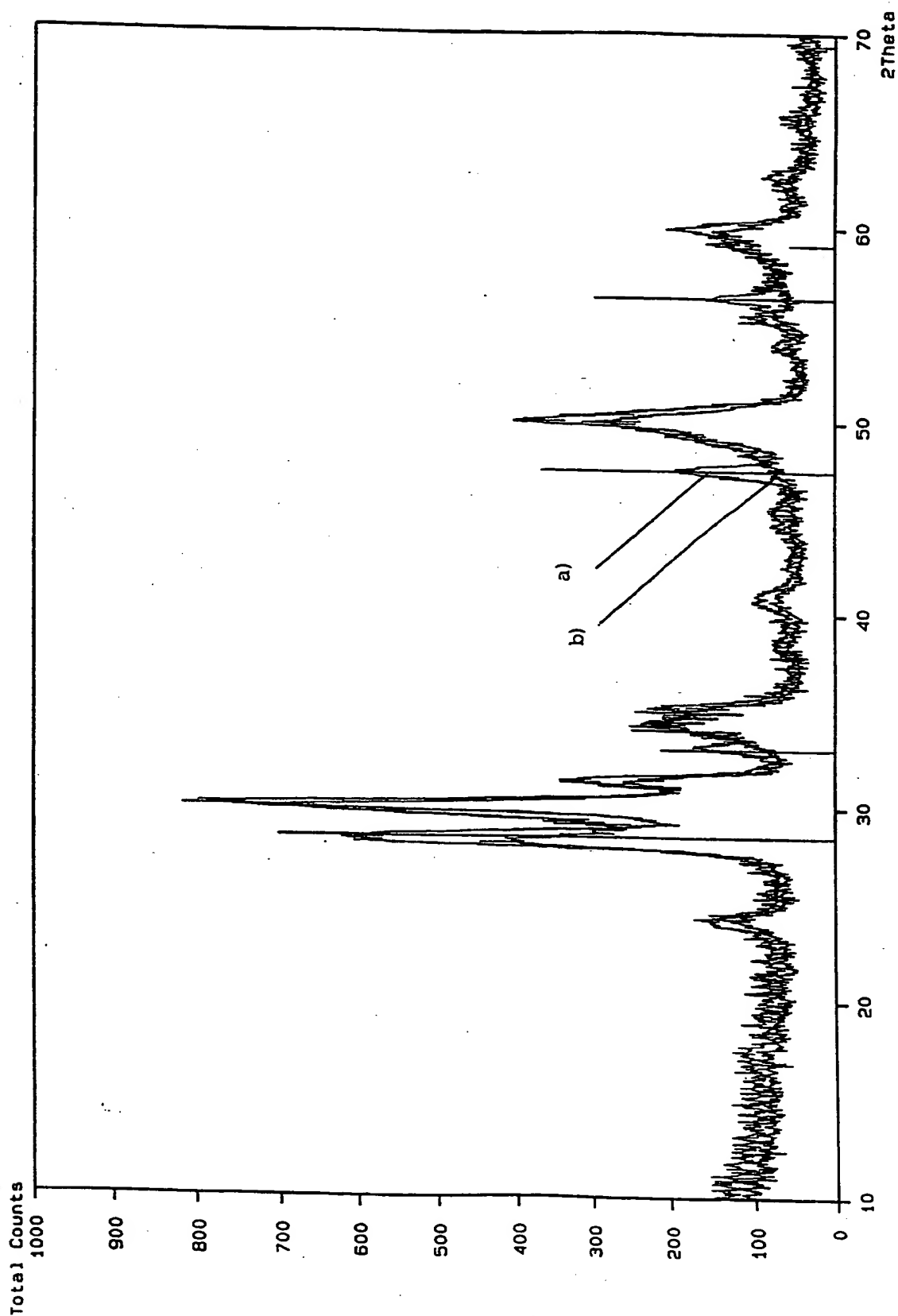
1. Sauerstoff speicherndes Material mit hoher Temperaturstabilität, welches Ceroxid und mindestens einen Stabilisator aus der Gruppe Praseodymoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid und Neodymoxid enthält, wobei der oder die Stabilisatoren in hochdispenser Form auf der Oberfläche eines hochoberflächigen Trägermaterials vorliegen und das Sauerstoff speichernde Material nach Kalzinierung an Luft bei 900°C für die Dauer von 10 Stunden noch eine spezifische Oberfläche von mehr als 20, bevorzugt mehr als 30 m²/g, aufweist.
2. Sauerstoff speicherndes Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Ceroxid oder ein Cer/Zirkon-Mischoxid ist.
3. Sauerstoff speicherndes Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Gehalt an Ceroxid von 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxids, ist.
4. Sauerstoff speicherndes Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid oder Mischoxid davon ist, auf dem das Ceroxid gemeinsam mit den Stabilisatoren in hochdispenser Form vorliegt.
5. Sauerstoff speicherndes Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Zirkonoxid oder Aluminiumoxid ist, auf dem Ceroxid und der oder die Stabilisatoren in hochdispenser Form vorliegen, wobei der Gehalt des Sauerstoff speichernden Materials an Ceroxid 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sauerstoff speichernden Materials, beträgt.
6. Sauerstoff speicherndes Material nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 Gew.-% Stabilisatoren, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sauerstoff speichernden Materials, enthält.
7. Sauerstoff speicherndes Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Stabilisatoren auf dem Trägermaterial in röntgenamorpher Form mit Kristallitgrößen von weniger als 7 nm vorliegen.
8. Sauerstoff speicherndes Material Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator Praseodymoxid verwendet wird.
9. Sauerstoff speicherndes Material, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mischung aus mehreren der Sauerstoff speichernden Materialien der Ansprüche 6 bis 8 enthält.
10. Verwendung der Sauerstoff speichernden Materialien nach einem der vorstehenden Ansprüche in Katalysatoren für die Abgasreinigung von Brennkraftmaschinen.
11. Verfahren zur Herstellung eines Sauerstoff speichernden Materials nach einem der vorstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß gelöste Vorstufen des oder der Stabilisatoren und gegebenenfalls Ceroxid einer zuvor bereiteten wäßrigen Dispersion des gewählten Trägermaterials unter ständigem Rühren der Dispersion zugeführt und danach durch langsames Erhöhen des pH-Wertes der Dispersion auf Werte von 8 bis 10 durch Zugabe einer Base auf dem Trägermaterial ausgefällt werden.



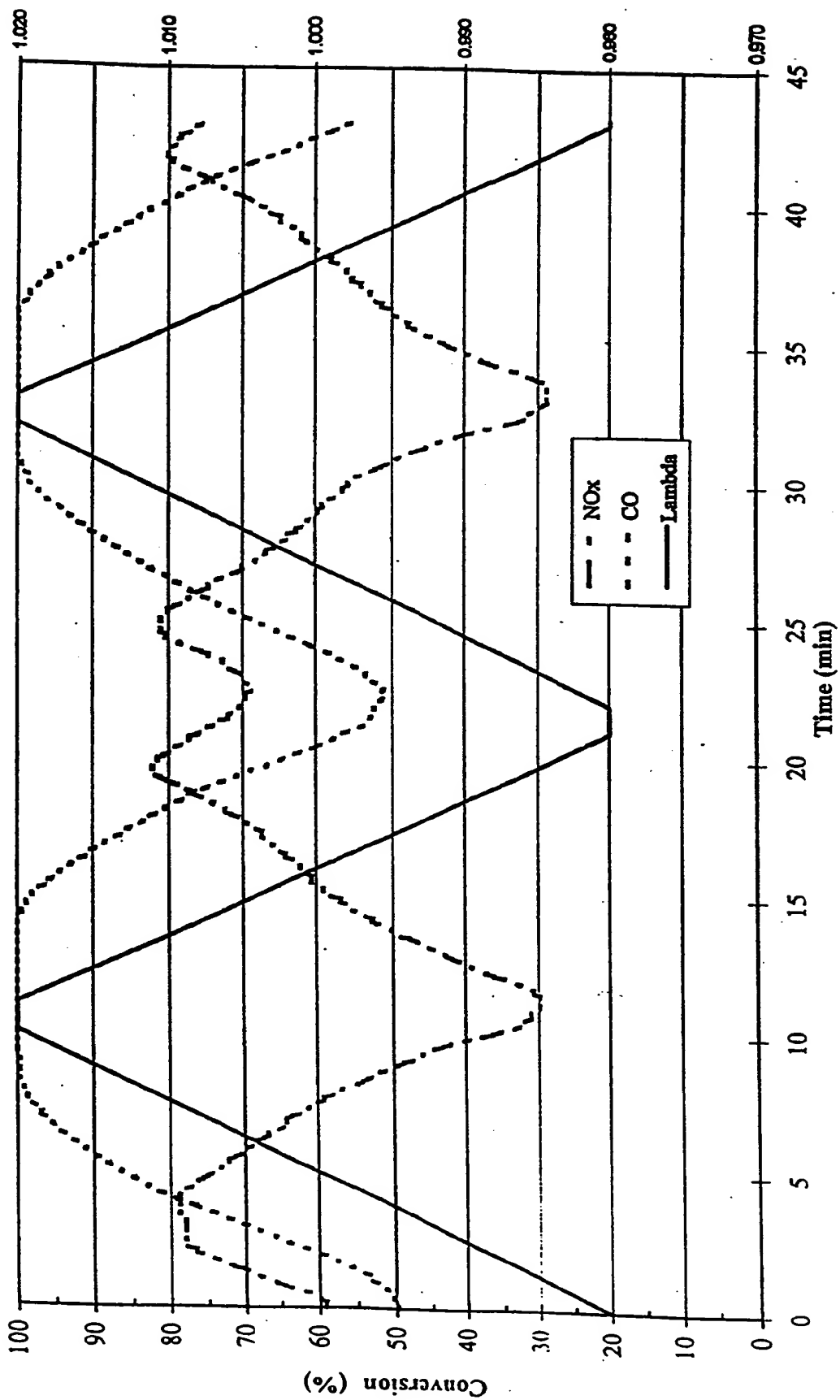
Figur 1



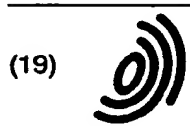
FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 870 543 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
21.04.1999 Patentblatt 1999/16

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/10**, C01F 17/00,
B01D 53/94

(43) Veröffentlichungstag A2:
14.10.1998 Patentblatt 1998/42

(21) Anmeldenummer: 98105335.8

(22) Anmeldetag: 24.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.04.1997 DE 19714707

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Mussmann, Lothar, Dr.
63067 Offenbach (DE)
• van Yperen, Renee, Dr.
3632 XC Loenen a/d Vecht (NL)
• Lindner, Dieter, Dr.
63457 Hanau (DE)
• Kreuzer, Thomas, Dr.
61184 Karben (DE)
• Lox, Egbert, Dr.
63457 Hanau (DE)

(54) **Sauerstoff speicherndes Material mit hoher Temperaturstabilität auf der Basis von Ceroxid sowie Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Sauerstoff speicherndes Material mit hoher Temperaturstabilität, welches Ceroxid und mindestens einen Stabilisator aus der Gruppe Praseodymoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid und Neodymoxid enthält, wobei der oder die Stabilisatoren und gegebenenfalls Ceroxid in hochdisperser Form auf der spezifischen Oberfläche eines hochoberflächigen Trägermaterials aus der Gruppe Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid, Ceroxid und Mischoxiden davon vorliegen und das Sauerstoff speichernde Material nach Kalzinierung an Luft bei 900°C für die Dauer von 10 Stunden noch eine spezifische Oberfläche von mehr als 20, bevorzugt mehr als 30 m²/g, aufweist.

EP 0 870 543 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 5335

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 556 825 A (SHELEF MORDECAI ET AL) 17. September 1996 * Ansprüche; Beispiel 2 *	1,4-10	B01J23/10 C01F17/00 B01D53/94
D,X	EP 0 444 470 A (GRACE W R & CO) 4. September 1991 * Ansprüche; Beispiele *	1,2,6,7, 10	
D,X	EP 0 337 809 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18. Oktober 1989 * Beispiele 15-19; Tabelle 8 *	1-3,6,7, 10	
P,X	EP 0 827 775 A (FORD GLOBAL TECH INC) 11. März 1998 * Ansprüche; Beispiele 1,2 *	1-3,6-10	
E	WO 98 28063 A (BLANCHARD GILBERT ;VISCIGLIO VALERIE (FR); RHODIA CHIMIE (FR)) 2. Juli 1998 * Ansprüche; Beispiele 1-3 *	1-3,6-10	
E	WO 98 42437 A (ENGELHARD CORP) 1. Oktober 1998 * Beispiele 1-4,6 *	1,2,6-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B01J C01F B01D
E	WO 98 45027 A (ENGELHARD CORP) 15. Oktober 1998 * Seite 9, Zeile 35 - Seite 11, Zeile 24 *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 22. Februar 1999	Prüfer Schwaller, J-M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Orientierung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C23)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 5335

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-02-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5556825 A	17-09-1996	KEINE	
EP 0444470 A	04-09-1991	DE 69101795 D	01-06-1994
		DE 69101795 T	11-08-1994
		JP 4214026 A	05-08-1992
EP 0337809 A	18-10-1989	AU 610716 B	23-05-1991
		AU 3278389 A	19-10-1989
		CA 1334962 A	28-03-1995
		CN 1038032 A	20-12-1989
		DE 68913223 D	31-03-1994
		DE 68913223 T	06-10-1994
		JP 2043951 A	14-02-1990
		JP 2659796 B	30-09-1997
		KR 9407733 B	24-08-1994
		US 5015617 A	14-05-1991
EP 0827775 A	11-03-1998	KEINE	
WO 9828063 A	02-07-1998	FR 2757425 A	26-06-1998
WO 9842437 A	01-10-1998	AU 6337298 A	20-10-1998
WO 9845027 A	15-10-1998	AU 6942898 A	30-10-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)